

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

Our english Translation
Page 2, Line 9

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **01270977 A**(43) Date of publication of application: **30.10.89**

(51) Int. Cl

B05D 7/14
// C08L 33/26
C23F 15/00
F28F 1/32

(21) Application number: **63098022**(22) Date of filing: **20.04.88**(71) Applicant: **NIPPON PARKERIZING CO LTD**

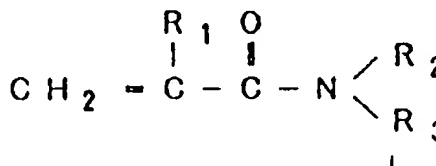
(72) Inventor: **SAKO RYOSUKE**
HASEBE AKIHIKO
NISHIHARA AKIRA
OKITA HIROSHI

(54) **HYDROPHILIC TREATMENT OF ALUMINUM**

(57) Abstract:

PURPOSE: To enhance the lasting property of hydrophilicity by coating the surface of aluminum with an aqueous solution mixture of two kinds of water-soluble polymers having different compositions and a water-soluble crosslinking agent mixable with said water-soluble polymers.

CONSTITUTION: A homopolymer P_1 of a monomer represented by formula I (wherein R_1 is H or CH_3 and R_2 and R_3 are H, a 1-4C alkyl group, a benzyl group or a 2-3C hydroxyalkyl group) is prepared. Separately, a polymer P_2 of a monomer having one or more kind of a carboxyl group, a sulfonic acid group, a phosphonic acid group, primary, secondary and tertiary amino acids and a quaternary ammonium group in the molecule thereof is prepared. An aqueous solution mixture of the polymers P_1 , P_2 and a water-soluble crosslinking agent X mixable with said polymers is applied to the surface of aluminum and dried to impart hydrophilic treatment to aluminum.



COPYRIGHT: (C)1989,JPO&Japio

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平1-270977

⑬ Int. Cl.⁴ 識別記号 庁内整理番号 ⑭ 公開 平成1年(1989)10月30日
 B 05 D 7/14 1 0 1 Z-8720-4F
 // C 08 L 33/26 L J V 7311-4J
 C 23 F 15/00 6793-4K
 F 28 F 1/32 H-7380-3L 審査請求 未請求 請求項の数 4 (全10頁)

⑮ 発明の名称 アルミニウムの親水化処理方法

⑯ 特 願 昭63-98022

⑰ 出 願 昭63(1988)4月20日

⑱ 発 明 者 迫 良 輔 東京都中央区日本橋1丁目15番1号 日本パーカライジ
 グ株式会社内
 ⑱ 発 明 者 長 谷 部 昭 彦 東京都中央区日本橋1丁目15番1号 日本パーカライジ
 グ株式会社内
 ⑱ 発 明 者 西 原 瑛 東京都中央区日本橋1丁目15番1号 日本パーカライジ
 グ株式会社内
 ⑱ 発 明 者 置 田 宏 東京都中央区日本橋1丁目15番1号 日本パーカライジ
 グ株式会社内
 ⑲ 出 願 人 日本パーカライジング 東京都中央区日本橋1丁目15番1号
 株式会社
 ⑳ 代 理 人 弁理士 浅 村 皓 外3名

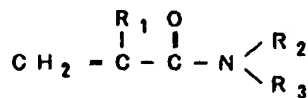
明 細 書

1. 発明の名称

アルミニウムの親水化処理方法

2. 特許請求の範囲

(1) 一般式

(ここで、R₁ : HまたはCH₃)

R₂ 及び R₃ : H、C₁ ~ C₄ のアル
 キル基、ベンジル基ま
 たは C₂ ~ C₃ のヒド
 ロキシアルキル基)

で表されるモノマー(I)の単独重合または共重
 合によつて得られる水溶性ポリマーで(I)を4
 0モル%以上含むもの(P₁)と、

分子中にカルボキシル基、スルホン酸基、ホス
 ホン酸基、第1級、第2級または第3級アミノ基
 および第4級アンモニウム基の群から選ばれた基
 の1種以上を有するモノマーまたはそれらモノマ
 ーの塩〔これらのモノマーを(II)とする〕の単

独重合または(II)の相互の共重合および(また
 は)(II)と共重合可能なノニオニツクモノマー
 と(II)との共重合によつて得られる水溶性ポリ
 マー(P₂)〔但し、ノニオニツクモノマーが
 (I)の重合は、共重合体中の(I)の含量は4
 0モル%未満とする〕と、

(P₁)および(P₂)と混合可能な水溶性架
 橋剤(X)の混合水溶液をアルミニウム表面に塗
 布し乾燥することを特徴とするアルミニウムの親
 水化処理方法。

② 組成比がP₁ 100重量部に対し、P₂ が1
 ~400重量部、Xが1~400重量部

である請求項(1)項記載のアルミニウム表面の親水
 化処理方法。

③ 前記(P₂)が、アクリル酸、メタクリル酸、
 イタコン酸、マレイン酸、ビニルスルホン酸、ス
 ルホエチルアクリレート、スルホエチルメタクリ
 レート、N-メチレンスルホン酸アクリルアミド、
 2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホ
 ン酸、スチレンスルホン酸、ジメチルジアリルア

ンモニウムまたはクロロメチルスチレンと第3級アミンの反応による第4級アンモニウム化合物、またはそれらの塩の水溶性の単独重合体または共重合体である請求項12項記載の親水化処理方法。

(4) 前記(X)が水溶性のクロム化合物および(または)ウルコニウム化合物である請求項12項記載の親水化処理方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、金属表面、特にアルミニウムもしくはアルミニウム合金(以下、アルミニウムと總称する)表面の防食親水化処理方法に関し、さらに詳しく述べるならば、アルミニウム製熱交換器に使用されるアルミニウム材の防食親水化表面処理に関するものである。

(従来の技術)

従来、アルミニウムもしくはアルミニウム合金(以下、「アルミニウム」と總称する)より構成されるアルミニウム製熱交換器のフィン等において、白錆防止を目的とした表面処理として陽極膜

化皮膜、ペーマイト皮膜、並に樹脂皮膜処理などが行なわれているが、これらの処理により形成される皮膜表面は水濡れ性がほとんどなく、むしろ親水性がある。又、白錆防止のためクロメート化成皮膜処理なども行なわれている。クロメート化成皮膜は皮膜形成初期には多少の水濡れ性があるが、クロメート処理だけでは十分な親水性は得られない。またクロメート化成皮膜は特に加温乾燥条件下における経時によつて、親水性面から疎水性面に変化する傾向があるので熱交換器のフィンの皮膜としては問題がある。

一方熱交換器の多くは、放熱あるいは冷却効果を向上させるために放熱部および冷却部の面積を出来る限り大きくとる様設計されているため、フィンの間隔が極めてせまい。このため、冷却用として用いる場合、大気中の水分が熱交換器表面、特にフィン間隔に凝集し、凝集した水は、フィン表面が疎水性面である程水滴になり易く、且つフィン間隔で目詰りを起して通風抵抗が増加し、熱交換率を低下させる。

又、フィン間隔に溜つた水滴は熱交換器の送風機によつて飛散し易くなり、熱交換器の下部に設置した水滴受皿で受けきれず、熱交換器の近傍を水で汚す。

従つて、水滴がフィン間隔に残り水滴による目詰りを起させない様にするため、アルミニウム表面に親水性を与え、水濡れ性を向上させる処理が提案されている。

水濡れ性を向上させる処理方法としては、水ガラス、シリカゾル等の親水性無機化合物や、界面活性剤や水溶性樹脂等の有機化合物を単独又は組み合わせて使用する種々の方法が提案されている。

これらの方法のうち、ポリアクリルアミドを使用する方法としては、次のような方法が知られている。

特開昭59-185,779号は、「分子内にシリル基を有する変性ポリビニルアルコールあるいはこれと無機物よりなる金属表面の親水化処理剤」に関するものであり、この親水化処理剤中に、場合に応じて添加含有させ得る水溶性高分子の一

例としてポリアクリルアミドが挙げられている。

特開昭60-101,156号は「アルカリケイ酸塩と、カルボニル基を有する低分子有機化合物と、水溶性有機高分子化合物を含むことを特徴とするアルミニウムの親水性皮膜形成剤」に関するものであり、水溶性有機高分子化合物の一例としてポリアクリルアミドが挙げられている。

特開昭60-221,582号は、「アルミニウム或いはアルミニウム合金表面に親水性無機皮膜層を形成し、その上に重合度が50以上の親水性有機高分子皮膜層を設けたことを特徴とする熱交換器用アルミニウムフィン材」に関するもので、上記親水性有機高分子皮膜層の例としてポリアクリルアミドを挙げ、またこの皮膜層を安定させるための架橋剤としてウルコニウム、チタン等の金属化合物を添加することも可能であるとしている。

特開昭61-8598号では「アルミニウムまたはアルミニウム合金表面に、スチレンマレイン酸共重合体、ポリアクリルアミド、ブチレンマレイン酸共重合体、ポリアクリル酸或いはこれらの

塩のうちの1種または2種以上の水溶性有機高分子物質と、 xM_2O 、 $ySiO_2$ （但し、 $M=Li, Na, K, Y/X \geq 2$ ）で示される珪酸塩化合物との混合物被覆層が設けられていることを特徴とする表面の親水性が優れた熱交換器用フィン材」が提案されている。

特開昭62-186, 199は「アルミニウム製フィンの表面にポリ（メタ）アクリルアミド系又は架橋されたポリ（メタ）アクリルアミド系の親水性有機被覆層を形成してなることを特徴とするアルミニウム製フィン材」に関するものである。

しかし、特開昭59-185, 779号、特開昭60-101, 156号、特開昭61-8598号の如く、コロイダルシリカやアルカリ珪酸塩等の硬度の高い無機化合物を併用した場合には、これらの親水性処理剤で処理したアルミニウム材にシゴキ加工、孔あけ加工等の後加工を施す型、治具等の摩耗が激しく、また加工されたアルミニウム材の表面に線傷等が発生する欠点がある。

で、最終的にはアルミニウム材表面からはその大部分は除去されている。

特開昭62-221582号の特許請求範囲第1項の方法、すなわち架橋されないポリ（メタ）アクリルアミド系のポリマーを用いて有機被覆層を形成させた場合には、このポリマーがポリアクリルアミドやポリメタクリルアミドのホモポリマーの如き水溶性の高親水性ポリマーの場合は、熱交換器として使用した場合にフィン上に凝縮した水に容易に溶解して水溶性に耐久性がない。この溶解損失を防止するために、疎水性モノマー、例えば該特開昭第1表の試験片No.4の実施例に示されているジエチルヘキシルアクリレート（エチル基の付加位置と共重合比が明記されていないが）の如きモノマーを共重合させて水溶性でなく、水分散性液として用いた場合は溶解損失は防止し得ても肝心の親水性は低く、耐食性は示すものの、むしろ疎水性となり易い。

また、特許請求範囲第2項ではメチロール基、グリシワン（ル？）基、アミノメチル基及びアル

また、特開昭60-221, 582号は、アルミニウム材に珪酸塩処理、パーマイト処理等を施すことによつて、無機系の親水性皮膜を持ったアルミニウム材を製造し、これを後加工する際に、潤滑のためにプレス油を直接塗布すると、熱交換器を組み立てた後に、溶剤で、このプレス油を除去しようとしても、プレス油を完全に除去し難いために、水はじきを起して親水性表面が得られなくなるという無機系親水性皮膜の欠点を改善することが目的である。すなわち、上記無機系親水性皮膜処理を施した上に、ポリアクリルアミド等の親水性有機高分子皮膜層を形成させると、プレス油が無機親水層を汚染することがなく、しかも無機親水層のピンホールを埋めて耐食性も向上するというものである。而して、プレス油を洗滌除去する工程で、有機親水層も一緒に除去され、無機親水層を持った熱交換器が製造し得ると述べている。このように、上記の方法はポリアクリルアミドは親水層として用いられているのではなく、無機親水層の一時的保護層として使用されるもの

コキシメチル基等の架橋性官能基を有する単量体を共重合させた（メタ）アクリルアミド系樹脂を用いるとしている方法が提案されている。使用し得る、又は使用した架橋剤の具体例がないので明言は避けたいが、ポリマー自身に架橋性官能基を含有するため、重合中、保管中に架橋ゲル化し易い欠点がある。

（発明が解決しようとする課題点）

本発明者らは、アルミニウム材の親水性処理方法に関し種々検討を行い、アクリルアミド系重合体を主成分とする親水性処理方法について、先下記2件の特許出願を行つた。

特願昭61-315, 816（昭和61年12月29日）

特願昭61-315, 818（昭和61年12月29日）

上記2件の発明の骨子は、特定組成のアクリルアミド系水溶性ポリマーと、これを架橋化して非水溶化させ得る水溶性架橋剤の混合水溶液をアルミニウム表面に塗布し、乾燥架橋させて形成された

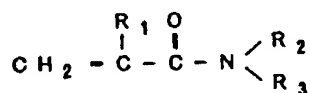
親水性塗膜をそのまま用いるか、又は更にこの上に水ガラス等の無機親水性塗膜を形成させるものである。

しかし、前述の如く、無機親水性塗膜は親水性は高いが、後加工性に難点があり、更に、水ガラスを用いると後加工時に塗布するプレス油の「濡れ」が悪いのみならず水ガラスのアルカリ分により、プレス油の酸化が起るといった問題点があることが分つた。

一方、親水性、特に親水持続性については、更に一層の向上が望まれたため、有機樹脂のみからなる親水耐食性処理剤について検討を続けた結果、以下に述べる如き手段により、一段と性能を向上させた処理方法を発見した。

(問題点を解決するための手段)

一般式(I)：



(ここで、 R_1 : Hまたは CH_3

R_2 及び R_3 : H、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ のアル

キル基、ベンジル基
または $\text{C}_2 \sim \text{C}_3$ のヒドロキシアルキル基)

で表されるモノマーの単独重合または共重合によつて得られる水溶性ポリマーで (P_1) [前記特開昭61-315, 816及び昭61-315, 818記載]と

分子中に、カルボキシル基、スルホン酸基、ホスホン酸基、第1級、第2級または第3級アミノ基および第4級アンモニウム基の群から選ばれた基の1種以上を有するモノマーまたはそれらモノマーの塩[これらのモノマーを(II)とする]の単独重合または(II)の相互の共重合および(または)(II)と共重合可能なノニオニツクモノマーと(II)との共重合によつて得られる水溶性ポリマー(P_2) [粗し、ノニオニツクモノマーが(I)の場合は、共重合体中の(I)の含量は40モル%未満とする]と、

(P_1) および (P_2) と混合可能な水溶性架橋剤(X)の混合水溶液をアルミニウム表面に塗布し乾燥することにより、前記諸問題点を解決し

た高性能の親水性アルミニウム材を製造し得ることを見出した。

先に出願した前述の発明方法、すなわち、(P_1)と(X)から成る混合水溶液を用いても可成り高性能の親水性防食塗膜が得られるが、更に検討を進めた結果、(P_1)と(X)に加えて(P_2)を添加することによつて更に性能、特に親水持続性を高め得ることを見出したものである。

(P_1)で示した水溶性高分子としては、一般式(I)で示したモノマー、例えば次記モノマー(I')

アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N-エチルアクリルアミド等の重合体(II)のほか、

(iii) (I')と、(I')と共重合可能なノニオニツク不飽和モノマー(II)の共重合体であるノニオニツクポリマー

(iv) (I')と(II)及び/またはアミノ基、アンモニウム基を有するカチオニツク不飽和モノマー(III)の共重合体であるカチオニツクポリ

マー、
(v) 上記(ii)、(iii)及び(iv)で示した重合体、共重合体のホフマン反応物またはマンニツヒ反応物、あるいはそれらの反応物を更にアルキル化して、4級アミノ化したポリマー、

(vi) (I')とアクリル酸エステルとの共重合体と、アルキレンポリアミンとの反応物、

(vii) (I')と(II)及び/又は(IV)で示されるアニオニツクモノマーの共重合体であるアニオニツクポリマー

(viii) (I')と無水マイレン酸又はイタコン酸の共重合体

(ix) (ii)、(iii)及び(iv)の加水分解物であるアニオニツクポリマー

(x) (I')と(II)及び/又は(III)(IV)の共重合体である両性ポリマー

等を使用することができる。而して、上記モノマーの具体例を挙げると、

0ノニオニツクモノマー(II)の例としては

2-ヒドロキシ(メタ)アクリレート

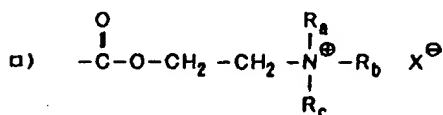
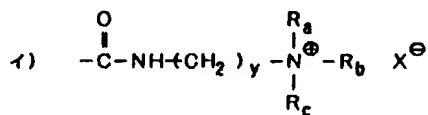
ジアセトンアクリルアミド
メチロールアクリルアミド
アクリロイルモルホリン
アクリルニトリル
(メタ)アクリル酸エステル
スチレン

酢酸ビニルなどがある。

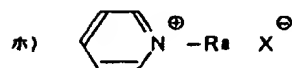
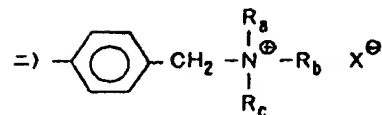
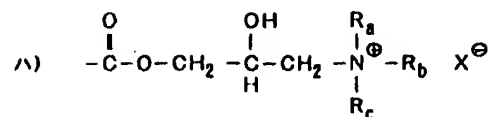
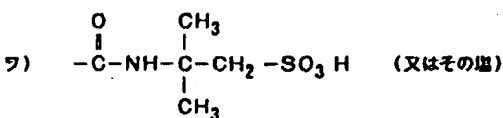
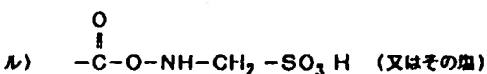
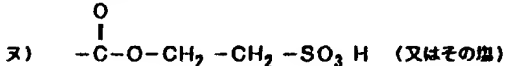
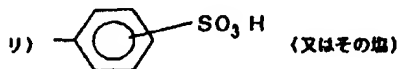
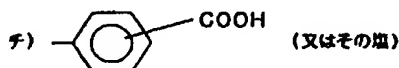
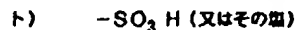
カチオニックモノマー(Ⅲ)としては、下記一般式



Mは、例えば下記イ)～ホ)の如きものがある。



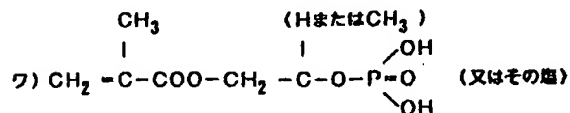
無水マレイン酸、イタコン酸等のカルボン酸、スルホン酸、フオスフオン酸基を有する不飽和モノマーで、Nは例えば



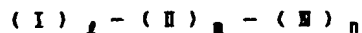
(ここで $\text{R}_a, \text{b}, \text{c} = \text{H}$ 、アルキル、ヒドロキシアルキルフェニル、ベンジル

$y = 1 \sim 3$, $\text{X}^{\ominus} =$ 無機、有機酸残基)

アニオニックモノマー(Ⅳ)としては、一般式



等である。而して、これらの共重合体組成の具体例を挙げれば、一般式



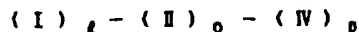
(ここで $l > 40$

$$m = 0 \sim 60$$

$$n = 0 \sim 60$$

$$l + m + n = 100)$$

で示されるノニオニック、又はカチオニックポリマー、一般式



(ここで $l > 40$

$$m = 0 \sim 59$$

$$p = 1 \sim 60$$

$$l + o + p = 100)$$

で示されるカチオニックポリマー及び、一般式

$$(I)_l - (II)_q - (III)_p - (IV)_s$$
(ここで $l > 40$) $0 \leq q < 30$ $r = 1 \sim 59$ $s = 1 \sim 59$ $l + q + r + s = 100$)

で示される同性ポリマー等がある。

また、ポリマーの後処理の具体例としては、

1) アミド基の加水分解によるカルボキシル基への転化

2) アミド基の、HN $\begin{array}{l} \nearrow R_4 \\ \searrow R_5 \end{array}$ 及びホルムアルデヒドを用いてのマンニツヒ反応による

$-CONH-CH_2-N \begin{array}{l} \nearrow R_4 \\ \searrow R_5 \end{array}$ への転化

(但し、 R_4, R_5 は $C_1 \sim C_4$ のアルキル基または $C_2 \sim C_3$ のヒドロキシルアルキル基、ベンジル基)

3) 銅錯エステル基とアルキレンジアミン

 $(H_2N-R_6-NH_2)$ の反応による $-CONH-R_6-NH_2$ の導入(但し、 R_6 は $C_2 \sim C_6$ のアルキレン基)

4) 2)及び3)の反応により得られるアミノ基のアルキル化による4級アミノ化合物である。

(P_1) の分子量は5,000以上が好ましく、5,000以下の場合、特に親水性の高い場合には、非水溶化のために架橋剤比率を高める必要がある。また、造粒時の糸曳現象を抑えるためには分子量は200万以下、好ましくは100万以下とするのが適当である。

(X) で示した水溶性架橋剤は無機系架橋剤(X_1)と有機系架橋剤(X_2)に分け得る。
(X_1) としては水溶性ポリマー、特に(P_1)と錯化合物を形成し得る金属化合物を用いることができる。

錯化合物を形成し得る金属化合物(C')としては、下表の4配位数以上の金属化合物が挙げられ、特にCr, Ti, Al, Zr化合物のうち、

特に水溶性の高い化合物、すなわち、下記表1のクロム酸、重クロム酸及びその塩、ジイソプロポキシチタニウムビスアセチルアセトン、乳酸とチタニウムアルコキシドとの反応物、銅錯グルコニウム、酢酸グルコニル、炭酸グルコニルアンモニル、グルコン酸塩及びその塩、硫酸アルミ等が有効である。

表 1

配位数	金 属 イ オン															
	Cu(I)	Ag(I)	Hg(I)	Hg(II)	Hg(III)	Cd(II)	Cu(II)	V(III)	Fe(II)	Pd(IV)	Y(III)	Pb(IV)	ランタニド	アクチニド	Zr(IV)	U(IV)
2																
4																
6																
8																

水溶性有機架橋剤 (X_2) としては、水溶性のプロツク化ポリイソシアネート及び/または、水溶性のポリメチロール、ポリグリシフル、ポリアグリフル化合物を用いることができる。この具体例としては、 NaHSO_3 でプロツク化したポリイソシアネート (例: 第一工業製薬製エラストロン)、メチロールメラミン、メチロール尿素、メチロール化ポリアクリルアミド、ポリエチレンオキサイドのグリシフルエーテル、ジアリフル化ポリエチレンオキサイド等の有機架橋剤を使用することもできる。

水溶性架橋剤 (X) としては有機架橋剤 (X_2) と無機架橋剤 (X_1) を併用することもでき、その例としては、水溶性の Cr 、 Ti 、 Al 、 Zn 化合物と水溶性のプロツク化ポリイソシアネート、ポリメチロール、ポリグリシフル、ポリアグリフル化合物との併用が可能である。

架橋剤 (X) の使用量は、架橋剤の種類により異なるが、一般的に言えば、使用するポリマー (P_1) の 100 重量部に対して 1~400 重量

部、好ましくは、5~200 重量部程度が使用される。

次に (P_2)、すなわち、分子中にカルボキシル基、スルホン酸基、ホスホン酸基、第 1~第 3 アミノ基、第 4 級アンモニウム基を有するモノマー又はそれらの塩の水溶性重合体、共重合体の具体例について説明する。これらモノマーとしては、先に (P_1) の共重合用モノマーとして示したカチオニツク、アニオニツクモノマー、例えばアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、ビニルスルホン酸、スルホエチルアクリレート、スルホエチルメタクリレート、 N -メチレンスルホン酸アクリルアミド、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、スチレンスルホン酸、ジメチルチアリルアンモニウム、クロロメチルスチレンと第 3 級アミンの反応による第 4 級アンモニウム化合物。

またはそれらの塩が使用可能で、これらモノマーの重合体、共重合体が使用可能である。共重合体の場合に、本発明の目的を発揮するためにはノ

ニオニツクモノマー、例えばスチレン、(メタ)アクリル酸エステル、酸ビニル等の共重合量は 40 モル% 以下、好ましくは 20% 以下に止めるのが好ましい。

また、酸ハライド、例えば (メタ)アクリル酸クロライドの重合体の如く、後に加水分解してポリ(メタ)アクリル酸を与える如きモノマーの使用も可能である。

P_2 の分子量は 1,000 以上好ましくは 3,000 以上。

溶媒は水を主体とするが、乾燥速度の調節や塗膜状態の改善のためにアルコール、ケトン、セロソルブ等の水溶性溶剤の併用を妨げるものではない。 P_2 の添加量は P_1 100 重量部に対し 1~400 重量部、好ましくは 5~300 重量部である。

塗布液の安定性は組成によつて夫々異なるが、アイオン性ポリマーの等電点近傍の使用は、ポリマーの析出分離が起るため回避する必要がある。また、一般的に言えば、カチオニツクポリマーを用

いる場合は、中性~酸性側に、アニオニツクポリマーを使用する場合は中性~アルカリ性側に保つことが好ましい。

また、架橋剤側から言えば、金属化合物使用の場合は例えば、炭酸グルコニルアンモニウム等特殊な化合物以外では一般的に酸性側が好ましく、有機架橋剤の場合は、イソシアネート系にあつては酸性側、メチロール、グリシフル、アグリフル系ではアルカリ性側に保つのが安定性の点からは好ましい。

この他に、防錆剤、充填剤、着色剤、界面活性剤、消泡剤、レベリング剤、防菌防霉剤などが、本願の趣旨や、皮膜性能を損わない範囲で添加し得る。

塗装方法としては浸漬、噴霧、刷毛、ロール、フローコート法等が使用される。

濃度や粘度については、使用する塗装方法、所望膜厚等により適当なものが選ばれる。塗膜厚としては、特に熱交換器に用いる場合には、熱効率を高めると共に、耐食性にも寄与させるため

0.05ミクロンから10ミクロン以下、好ましくは0.2ミクロンから2ミクロン程度とするのが好ましい。

アルミニウムは予め脱脂処理をし、直接塗布または、パーマイト処理、クロメート処理等の化成処理を施してから塗布しても良い、但し直接塗布の場合はクロム酸、重クロム酸及びその塩類の添加は特に有効である。

乾燥は一般に(90)~(300)で、より好ましくは(100)~(250)でにて行なわれる。

(作用)

本発明の方法により得られる親水性塗膜は耐食性、親水性、特に親水持続性にすぐれ、アルミニウム熱交換器用表面皮膜として好適である。

本発明で用いるカチオニツク、アニオニツクポリマー(P_2)の添加による親水性、特に親水持続性の効果は必ずしも明らかでないが、アクリルアミド系ポリマー(P_1)と架橋剤(X)の反応により高度に架橋した網状構造樹脂と(P_2)が

1 cycle とし、5 cycle 後の耐水接触角で示す。

比較例 1

アルミニウム材表面を、アクリルアミド(AM)と2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ナトリウム(AMPS)の60:40(モル比)の共重合体(平均分子量約7.5万)、パーレン60-A(日本パーカライジング(株)製、クロム系被処理剤)及び弗化クロム3水塩を夫々10g/l、3.4g/l及び2.5g/lの濃度で含有する混合水溶液を塗布し、180℃乾燥槽内で3分間乾燥した。塗膜付着量は0.25g/m²であった。

実施例 1

比較例1と同様の処理液に、ポリアクリル酸ソーダ(平均分子量14万)を10g/l濃度になるように添加した以外は比較例1と同様に処理した。

実施例 2

比較例1と同様の処理液に AQUALIC® MS-2

IPN (Inter Penetrating Network) 構造をとり、強親水性の(P_2)が常に皮膜表面に移行し、或は場合によつては極一部が溶解することによつて、皮膜表面に付着する異物と共に除去し、親水性、特に親水持続性を向上する効果を発揮しているものと思われる。

(実施例)

以下実施例によりさらに本発明を説明する。

[実施例]

実施例における試験法は次のとおりである。

試験法

- ・接触角 固体表面上に静置した直径1~2mmの小水滴の接触角をFACE接触角計CA-P型(協和界面化学)を用いて測定した。
- ・耐食性 加水噴霧試験法JIS Z-2371に基づく白錆面積が5%に達する迄の噴霧テスト時間で示す。
- ・親水安定性 室温で親水中に8H_R浸漬後、16H_R、80℃で乾燥する処理を

0(日本触媒化学工業(株)製、スルホエチルアクリレート20モル%含有のアクリル酸共重合体、分子量8万、Na部分中和でpH4~6の25%水溶液)を40g/l添加した以外は比較例1と同様に処理した。

比較例 2

クロム化合物の代わりに、炭酸ジルコニウムアンモニウムをZrとして0.5g/lを添加した液とクロム酸処理したアルミニウム板(クロム付着量100mg/m²)を用いた以外は比較例1と同様に処理した。

実施例 3

比較例2の処理液にジユリマー® AC-10N(日本純薬(株)製、ポリアクリル酸ソーダ25%水溶液粘度250cps/25℃、pH7.8)を40g/l添加した以外は比較例2と同様とした。

実施例 4

ジユリマー® AC-10Nの代わりにAQUALIC® MS-20を用いた以外は実施例3と同様に処理した。

比較例3

ポリマーとして、アクリルアミドとビニルスルホン酸ナトリウムの70:30(モル比)の共重合体を用いた以外は比較例1と同様に処理した。

実施例5

比較例3の処理液に、ポリビニルスルホン酸ソーダ(分子量0.4万)を10g/l添加した以外は、比較例3と同様に処理した。

実施例6

比較例3の処理液に、アクリルアミドとアクリル酸の80:20(モル比)の共重合体のナトリウム塩を10g/l添加した以外は比較例3と同様に処理した。

比較例4

ポリマーとして、アクリルアミドとアクリル酸ソーダ(AA)の50:50(モル比)共重合体を用いた以外は比較例1と同様に処理した。

実施例7

比較例4の処理液にVERSICOL[®]E-9[英国、ALLIED COLLOIDS LTD.製アクリル酸-メタクリル

リレート(DAM)4級化合物60:40(モル比)共重合体(分子量約95万)の10%水溶液100g/l、3%重クロム・3%水塩1.8g/lを含む処理液を、クロメート処理したアルミニウム板に塗布し、200℃の乾燥機で2分間乾燥した。

実施例9

比較例6の処理液中にシャロールDC-902P(第一工業製薬(株)製、ポリジメチルチアリルアンモニウム塩の50%水溶液、分子量約9,000)を5g/l添加した以外は比較例6と同様に処理した。

比較例7a, 7b

シャロールDC-902Pの代わりにコータミン24P(花王石鹼(株)製、ラウリトリメチルアンモニウムクロライド有効成分27%)を10g/lまたは20g/lを添加した以外は実施例9と同様に処理した。

比較例8

分子量約800のポリビニルスルホン酸ソーダ

酸共重合体(平均分子量7.8万)の25%水溶液]を苛性ソーダでpH7に中和して作成した20%水溶液を20g/l添加し、比較例4と同様に処理した。

比較例5

ポリアクリルアミドの10%水溶液(東京化成工業(株)試薬、分子量70万)とエラストロンH-38(第一工業製薬(株)社製、水溶性ウレタン樹脂の20%水溶液)を、固形分換算で夫々3g/l及び0.8g/l含む混合液をクロム酸処理したアルミニウム板(クロム付着量100mg/m²)を塗布し、160℃乾燥機内で10分間乾燥した。

実施例8

比較例5の処理液にポリ-2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ナトリウム(平均分子量約14万)を9g/l添加した以外は比較例5と同様に処理した。

比較例6

アクリルアミドとジメチルアミノエチルメタク

を用いた以外は実施例5と同様に処理した。

以上の比較例および実施例により、P₂を用いた実施例では、P₂を用いていない比較例に比較し、接触角(親水性)においてすぐれた効果を示す。

表 1

No.	第1樹脂	第2樹脂	架橋剤	乾燥内		吸水率 乾燥後
				初期	脱水後	
比較例1	AN/NPS = 60/40	-	A-60 CrF ₃	20~25°	30~34°	> 240
実施例1	AN/NPS = 60/40	AA-8a (N14 万)	A-60 CrF ₃	< 5°	16~21°	> 240
実施例2	AN/NPS = 60/40	AMALIC NS-20	A-60 CrF ₃	< 5°	20~25°	> 240
比較例2	AN/NPS = 60/40	-	炭素繊維/エポキシ アノモニウム	20~25°	32~36°	> 240
実施例3	AN/NPS = 60/40	フェリマー AC-100	炭素繊維/エポキシ アノモニウム	< 5°	15~23°	> 240
実施例4	AN/NPS = 60/40	AMALIC NS-20	炭素繊維/エポキシ アノモニウム	< 5°	13~22°	> 240
比較例3	AN/PSA = 70/30	-	A-60 CrF ₃	10~23°	36~39°	> 240
実施例5	AN/PSA = 70/30	PSA	A-60 CrF ₃	< 5°	20~30°	216
実施例6	AN/PSA = 60/40	AN/MA = 40/60 20/80	A-60 CrF ₃	5~10°	22~35°	> 240
比較例4	AN/MA = 50/50	-	A-60 CrF ₃	< 15°	43~48°	> 240
実施例7	AN/MA = 50/50	VEStICOL E-9	A-60 CrF ₃	< 5°	25~31°	> 240
比較例5	AN/PSA	-	エラストロン H-30	35~40°	43~50°	> 240
実施例8	AN/PSA	ANPS	エラストロン H-30	< 5°	12~18°	> 240
比較例6	AN/MAH = 60/40 4重化	-	CrF ₃	30~35°	55~60°	216
実施例9	AN/MAH = 60/40 4重化	シヤロー SC-900P	CrF ₃	10~15°	33~38°	204
比較例7a	AN/MAH = 60/40 4重化	コータミン 20P	CrF ₃	< 5°	50~55°	204
比較例7b	AN/MAH = 60/40 4重化	コータミン 20P	CrF ₃	< 5°	45~55°	144
比較例8	AN/PSA = 70/30	低分子量 PSA	A-60 CrF ₃	< 5°	40~52°	96

(発明の効果)

本発明はアルミニウム表面の親水化処理方法に関し、(P₁)と(X)に加えて、(P₂)を添加したもので、これによつて、親水特性を高めることができた。

代理人 浅 村 昭